



TITLE:

# フォトリフラクティブ特性を有する有機分子含有低融点ガラス材料の開発

AUTHOR(S):

高橋, 雅英

---

CITATION:

高橋, 雅英. フォトリフラクティブ特性を有する有機分子含有低融点ガラス材料の開発. 2005

ISSUE DATE:

2005-03

URL:

<http://hdl.handle.net/2433/84765>

RIGHT:

p.11-72学術雑誌掲載論文の抜き刷り、出版社に著作権許諾が得られていないため未掲載。

---

# フトリフラクティブ特性を有する 有機分子含有低融点ガラス材料の開発

---

(課題番号 : 12555249)

平成 12 年度～平成 15 年度科学研究費補助金 (基盤研究(B)(2)) 研究成果報告書

京 都 大 学 図 書

平成 17 年 3 月



1050709927

高橋雅英氏寄贈

附 属 図 書 館

研究代表者

高橋雅英

(京都大学化学研究所)

科研

2003

355

平成 12 年度～平成 15 年度科学研究費補助金

基盤研究(B)(2)研究成果報告書

本報告書は平成 12-15 年度科学研究費補助金基盤研究(B)(2)により行った研究成果について記したものである。

(1) 研究課題 (課題番号)

フォトリフレクティブ特性を有する有機分子含有低融点ガラス材料の開発

(課題番号：12555249)

(2) 研究代表者

高橋雅英

(3) 研究組織

平成 12 年度	高橋 雅英	化学研究所・助手
	内野 隆司	化学研究所・助教授
	金 基孫	化学研究所・教務職員
	近藤 裕己	旭硝子株式会社・中央研究所・主席研究員
平成 13 年度	高橋 雅英	化学研究所・助手
	内野 隆司	化学研究所・助教授
	姫井 裕助	化学研究所・助手
	近藤 裕己	旭硝子株式会社・中央研究所・主席研究員
平成 14 年度	高橋 雅英	化学研究所・助手
	島田 良子	化学研究所・助手
	近藤 裕己	旭硝子株式会社・中央研究所・主席研究員
平成 15 年度	高橋 雅英	化学研究所・助手
	島田 良子	化学研究所・助手
	近藤 裕己	旭硝子株式会社・中央研究所・主席研究員

(4) 交付決定額(配分額)

(金額単位:千円)

	直接経費	間接経費	合計
平成 12 年度	17,900	0	17,900
平成 13 年度	2,700	0	2,700
平成 14 年度	700	0	700
平成 15 年度	700	0	700
総計	22,000	0	22,000

研究発表

学会誌等

- [1] Uchino, T., Takahashi, M. and Yoko, T., "Mechanism of interconversion among Radiation induced defects in amorphous silicon dioxide ", *Phys. Rev. Lett.* **86**(9), 1777-80 (2001).
- [2] Uchino, T., Takahashi, M. and Yoko, T., "Structure and generation mechanism of the peroxy-radical defect in amorphous silica", *Phys. Rev. Lett.*, **86**(20), 4560-4563(2001).
- [3] Uchino, T., Takahashi, M. and Yoko, T., "E' center in amorphous SiO<sub>2</sub> revisited: a new look at an old problem", *Phys. Rev. Lett.*, **86**(24), 45522-25 (2001).
- [4] Uchino, T., Takahashi, M. and Yoko, T., "Model of a switching oxide trap in amorphous silicon dioxide", *Phys. Rev. B* **64**, 081310(R) 1-4 (2001).
- [5] Takahashi, M., Tsukigi, K., Uchino, T. and Yoko, T., "Enhanced photocurrent in thin film TiO<sub>2</sub> electrodes prepared by sol-gel method", *Thin Solid Films*, **388** (1-2), 231-236 (2001).
- [6] Enkhtuvshin, D, Takahashi, M, Zhao, GL, and Yoko, T, "Photoelectrochemical properties of the sol-gel derived Ti<sub>1-x</sub>V<sub>x</sub>O<sub>2</sub> thin film electrodes" *J. Ceram. Soc. Jpn* **109** (8), 667-671 (2001).
- [7] Niida, H, Takahashi, M, Uchino, T, Yoko, T, "Preparation of organic-inorganic hybrid low melting amorphous materials through nonaqueous acid base reaction", *Phys. Chem. Glasses*, **43C**, 416-20 (2001).
- [8] 高橋雅英、新居田治樹、横尾俊信、「無水酸-塩基反応を用いた有機無機ハイブリッドガラスの作製」ニューガラス, 2002 年, 8 ページ.
- [9] Niida, H, Takahashi, M, Uchino, T, Yoko, T, "Spontaneous reduction of europium ions below 250°C in organic-inorganic hybrid low-melting phosphite glasses", *J. Mater. Res. (Communications)*, **18**, 1-3 (2002).
- [10] Niida, H, Takahashi, M, Uchino, T, Yoko, T, "Preparation and structure of organic-inorganic hybrid precursors for new type low-melting glasses", *J. Non-Cryst. Solids*, **306**, 292-299 (2002).
- [11] Niida, H, Tokuda, Y., Takahashi, M, Uchino, T, Yoko, T, "Structure of organic-inorganic hybrid low-melting glasses from <sup>29</sup>Si NMR and ab initio molecular orbital calculations", *J.*



*Non-Cryst. Solids*, **311**, 145-153 (2002).

- [12] Takahashi, M., Ichii, K., Tokuda, Y., Uchino, T., Nishii, J., Fujiwara, T. and Yoko, T., "Photochemical reaction of  $\text{Ge}^{2+}$  in germanosilicate glasses under intense near-UV laser excitation", *J. Appl. Phys.*, **92**, 3442-3446 (2002).
- [13] Uchino T, Takahashi M, Ichii K, Yoko T: "Microscopic model of photoinduced and pressure-induced UV spectral changes in germanosilicate glass", *Phys Rev B* **65** (17), 722021-4, (2002).
- [14] Takahashi, M., Uchino, T. and Yoko, T., "Correlation between macro- and micro-structural changes in  $\text{Ge}:\text{SiO}_2$  and  $\text{SiO}_2$  glasses under intense uv irradiations", *J. Am. Ceram. Soc.* **85**(5), 1089-92 (2002).
- [15] Zhao GL, Han GR, Takahashi M, Yoko T, Photoelectrochemical properties of sol-gel-derived  $\text{Ti}_{1-x}\text{V}_x\text{O}_2$  solid solution film photoelectrodes *Thin Solid Films* **410**(1-2), 14-20 (2002)
- [16] Juodkazis S, Matsuo S, Misawa H, Mizeikis V, Marcinkevicius A, Sun HB, Tokuda Y, Takahashi M, Yoko T, Nishii J, "Application of femtosecond laser pulses for microfabrication of transparent media", *Applied Surface Science*, **197**, 705-709 (2002)
- [17] Niida, H, Takahashi, M, Uchino, T, Yoko, T, "Preparation and structure of organic-inorganic hybrid low-melting phosphite glasses from phosphonic acid  $\text{H}_3\text{PO}_3$ ", *J. Mater. Res.*, 1081-1086 (2003)
- [18] Niida, H, Takahashi, M, Uchino, T, Yoko, T, "Preparation of organic-inorganic hybrid precursors  $\text{O}=\text{P}(\text{OSiMe}_3)_x(\text{OH})_{3-x}$  for low-melting glasses", *J. Ceram. Soc. Jpn.*, **111**(3), 171-175 (2003).
- [19] Takahashi, M, Niida, H, Tokuda, Y, Yoko, T, " Organic-inorganic hybrid phosphite low-melting glasses for photonics application", *J. Non-Cryst. Solids*, **326&327**, 524-528 (2003).
- [20] Fujiwara, T., Sawada, T., Benino, Y, Komatsu, T., Takahashi, M., Yoko, T, and Nishii, J., "Direct observation of second-harmonic generation from crystalline particles in Ge-doped  $\text{SiO}_2$  glass films", *Optics Express*, **11**, 1598-1606 (2003)
- [21] Uchino, T., Sakoh, A., Azuma, M., Kohara, S., Takahashi, M., Takano, M., and Yoko, T., "Anelastic compression of nano-meter-sized silica particles under high pressure: a high-energy x-ray diffraction measurement", *Phys. Rev. B* **67**, 092202-1-4 (2003).
- [22] Takahashi, M., Sakoh, A., Ichii, K., Tokuda, T., Yoko, T. and, Nishii, J., "Photosensitive  $\text{GeO}_2$ - $\text{SiO}_2$  films for ultraviolet laser writing of channel waveguides and Bragg gratings", *Appl. Opt.*, **42**(42), 4594-98 (2003).
- [23] Nishii, J., Kintaka, K., Nishiyama, H., and Takahashi, M., "Photosensitive and athermal glasses for optical channel waveguides", *J. Non-Cryst. Solids*, **326&327**, 464-471 (2003).
- [24] Fujiwara T., Sawada T., Honma T., Benino Y., Komatsu T., Takahashi M., Yoko T., and Nishii J., "Origin of intrinsic second-harmonic generation in crystallized  $\text{GeO}_2$ - $\text{SiO}_2$  glass films", *Jpn. J. Appl. Phys.* (regular paper) **42** (12), 7326-7330. (2003).
- [25] Takahashi, M., Tsukigi, K., Enkhtuvshin, D., and Yoko, T., "Effective charge separation in  $\text{TiO}_2/\text{VO}_2/\text{TiO}_2$  multi-layered film electrodes prepared by a sputtering method", *J. Phys. Chem B.*, **107**, 13455-13458 (2003).
- [26] Tokuda Y., Saito M., Takahashi M., Yamada K., Watanabe W., Itoh K. and Yoko T.,

“Waveguide formation in niobium tellurite glasses by pico- and femtosecond laser pulses”  
*J. Non-Cryst. Solids*, **326&327**, 472-475 (2003).

- [27] Sakoh, A., Takahashi, M., Yoko, T., Nishii, J., Nishiyama H., and Miyamoto, I.,  
 “Photochemical process of divalent germanium responsible for photorefractive index  
 change in  $\text{GeO}_2\text{-SiO}_2$  glasses”, *Optics Express*, 11(21), 2679-88 (2003)
- [28] Takahashi, M., Sakoh, A., Tokuda, Y., Yoko, T., Nishii, J., Nishiyama, H., and Miyamoto,  
 I., Photochemical process of divalent germanium responsible for photorefractive index  
 change in  $\text{GeO}_2\text{-SiO}_2$  glasses, *J. Non-Cryst. Solids*, 345&346, 323-327 (2004)
- [29] Taigo Takaishi, Masahide Takahashi, Jisun Jin, Takashi Uchino and Toshinobu Yoko,  
 “Structural study on  $\text{PbO-SiO}_2$  glasses by X-ray and neutron diffraction and  $^{29}\text{Si}$  MAS  
 NMR measurements”, *J. Am. Ceram. Soc.*, accepted.
- [30] Mori, R., Takahashi, M., and Yoko, T., “2D spinodal phase separated  $\text{TiO}_2$  films prepared  
 by sol-gel process and photocatalytic activity”, *Mat. Res. Bull.*, 39, 2137-2143(2004)
- [31] Mori, R., Takahashi, M., and Yoko, T., “Photoelectrochemical and Photocatalytic  
 Properties of Multilayered  $\text{TiO}_2$  Thin Films with a Spinodal Phase Separation Structure  
 Prepared by a Sol-Gel Process” *J. Mat. Res.* 20(1), 121-127 (2005).
- [32] Enkhtuvshin Dorjpalam, Masahide Takahashi, Yomei Tokuda and Toshinobu Yoko,  
 Controlling carrier density and its effect on I-V characteristics of the anatase - $\text{TiO}_2$  thin  
 films prepared by a sputter deposition method, *Thin Solid Films*, Accepted(2005)
- [33] Hirokazu Masai, Masahide Takahashi, Yomei Tokuda, and Toshinobu Yoko,  
 “Enhancement of polymerization reaction by diethyl ether- aqueous NaOH immiscible  
 two phase liquid treatment of phenyl-modified polysiloxane glass”, *J. Ceram. Soc. Jpn*,  
 113, 259-262 (2005)

#### 口頭発表

- [1] 高橋雅英, 市井健太郎, 西井準治\*, 横尾俊信, 「p-CVD  $\text{Ge:SiO}_2$  薄膜のフォトリ  
 フラクティブ特性と光活性化過程」 京大化研・産総研関西センター\*, 応用物  
 理学会春期講演会 東海大学湘南学舎 Photorefractive effect and photoactivated  
 processes in p-CVD deposited  $\text{Ge:SiO}_2$  thin film, M. Takahashi, K. Ichii, J. Nishii\*, and T.  
 Yoko (ICR, Kyoto Univ., AIST\*)
- [2] TAKAHASHI, M. and YOKO, T., “A novel low-melting glasses aiming at photonics”,  
 Indo-Japan Information Technology (IT) Discussion-Meeting Topic: New Functional  
 Materials and Devices Related to Information Technology, 15 March, 2002, Nagaoka  
 University of Technology (invited)
- [3] Junji Nishii\*, Kenji Kintaka\*, Yasushi Kawamoto and Masahide Takahashi, “Athermal  
 Optical Waveguide Filter Fabricated by Short Pulse Laser Irradiation”, *Laser Precision  
 Microfabrication*, Osaka University, 27, May, 2002 (invited)
- [4] Masahide Takahashi, Haruki Niida, Yomei Tokuda, and Toshinobu Yoko,  
 “Organic-inorganic hybrid phosphite low-melting glasses for photonics application”,  
 XIIIth International symposium on non-oxide glasses and new optical glasses, 9-12 Sep

2002, Perduvice University, Czech

- [5] ランダム系フォトエレクトロニクス研究会(応用物理学会)「材料研究活動の理想と現実 ～若手大学研究者の視点～」高橋雅英 (京都大学 化学研究所) 招待講演
- [6] Masahide Takahashi \*, Akifumi Sakoh, Kentaro Ichii, Yomei Tokuda, and Toshinobu Yoko Junji Nishii, "Photosensitive GeO<sub>2</sub>-SiO<sub>2</sub> films for ultraviolet laser writing of channel waveguides and Bragg gratings" Glass & Optical Materials Division Fall Meeting, Radisson Hotel Green Tree, Pittsburgh, USA
- [7] 秋田陽介、島田良子、高橋雅英、横尾俊信、二重周期を持つ誘電体多層膜の光学特性、日本セラミックス協会第 15 回秋季シンポジウム、(2002 年 9 月 22-24 日、秋田)
- [8] 森良平、高橋雅英、横尾俊信、スピノーダル相分離構造を有する TiO<sub>2</sub> 薄膜の作製と色素増感型太陽電池への応用、日本化学会第 82 秋季年会、(2002 年 9 月 25-28 日、大阪)
- [9] 佐光暁史、高橋雅英、横尾俊信、西井準治、GeO<sub>2</sub>-SiO<sub>2</sub> 系ガラスのフォトリフラクティブ効果に関する研究、ガラスおよびフォトニクス材料討論会 (2002 年 11 月 21-22 日、横浜)
- [10] 正井博和、高橋雅英、徳田陽明、横尾俊信、村田靖次郎、小松紘一、フラーレンをドーピングしたシロキサン骨格を有する低融点ガラスの作製と光物性、ガラスおよびフォトニクス材料討論会 (2002 年 11 月 21-22 日、横浜)
- [11] 宮部大亮、内野隆司、高橋雅英、横尾俊信、Na<sub>2</sub>O-SiO<sub>2</sub>-P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 系ガラスの 6 配位ケイ素の局所構造とアルミナ添加効果、ガラスおよびフォトニクス材料討論会 (2002 年 11 月 21-22 日、横浜)
- [12] 水野めぐみ、高橋雅英、高石大吾、横尾俊信、鉛ケイ酸塩ガラスにおける鉛の局所構造、ガラスおよびフォトニクス材料討論会 (2002 年 11 月 21-22 日、横浜)
- [13] Preparation and optical properties of organic/inorganic hybrid low-melting glasses, Masai H, Takahashi M, Yoko T, India-Japan Information Technology Discussion-Meeting, 15 March, Spring meeting Ceramic Soc. Jpn., 26 March, XIIIth International symposium on non-oxide glasses and new optical glasses, 12 September, Meeting on Glass and Photonics Materials, 22 November.
- [14] Photocatalysis of TiO<sub>2</sub> thin film electrodes, Mori R, Takahashi M, Yoko T, Spring meeting Ceramic Soc. Jpn., 23 March, Autumn meeting Chem. Soc. Jpn., 25 September.
- [15] Photosensitive GeO<sub>2</sub>-SiO<sub>2</sub> films for UV laser writing of waveguides, Sakoh A, Takahashi M, Nishii J (AIST), Yoko T, Spring meeting Jpn. Soc. Appl. Phys., 29 March, Laser Precision Microfabrication, 27 May, Glass and optical materials division fall meeting, ACerS, 15 September, Meeting on Glass and Photonics Materials, 21 November.
- [16] Structural analysis of glasses using high-resolution NMR and ab initio molecular orbital calculation method, Tokuda Y, Miyabe D, Mizuno M, Yoko T, Glass and optical materials division fall meeting, ACerS, 15 September, Meeting on Glass and Photonics Materials, 22 November.
- [17] Optical properties of dielectric multilayer structures with the dual-periodicity, Akita Y,

- Shimada R, Takahashi M, Yoko T, Fall meeting Ceramic Soc. Jpn., 22 September, International workshop on PECS4, 29 and 30 October.
- [18] Waveguide formation in niobium tellurite glasses, Tokuda Y, Saito M, Takahashi M, Yoko T, XIIIth International symposium on non-oxide glasses and new optical glasses, 12 September.
  - [19] 徳田陽明、高橋雅英、横尾俊信、分子軌道法およびMQMAS NMRによるケイ酸塩ガラスにおける Na の局所構造解析、第 41 回セラミックス基礎科学討論会、(2003 年 1 月 22-23 日、鹿児島)
  - [20] 島田良子、神田浩周、徳田陽明、高橋雅英、斎藤高志、東正樹、高野幹夫、横尾俊信、高圧下で作製した 1 次元反強磁性体  $(VO)_2P_2O_7$  の非線形光学特性、第 41 回セラミックス基礎科学討論会、(2003 年 1 月 22-23 日、鹿児島)
  - [21] 正井博和、高橋雅英、徳田陽明、島田良子、横尾俊信、村田理尚、村田靖次郎、小松紘一、シロキサン骨格を有する低融点ガラスにおけるフラーレンの分散特性、日本化学会第 83 春季年会、(2003 年 3 月 18-21 日、東京)
  - [22] 宮部大亮、高橋雅英、徳田陽明、横尾俊信、アルカリリン酸塩ガラス中における 6 配位ケイ素、アルミニウムの局所構造解析、日本化学会第 83 春季年会、(2003 年 3 月 18-21 日、東京)
  - [23] 徳田陽明、高橋雅英、横尾俊信、混合アルカリケイ酸塩ガラスにおける Na の局所構造、日本化学会第 83 春季年会、(2003 年 3 月 18-21 日、東京)
  - [24] 正井博和、高橋雅英、徳田陽明、横尾俊信、村田理尚、村田靖次郎、小松紘一、フラーレンをドーブしたシロキサン骨格を有する低融点ガラスの作製と非線形光学特性、日本セラミックス協会 2003 年年会、(2003 年 3 月 22-24 日、東京)
  - [25] 高橋雅英、Ge 含有  $SiO_2$  ガラスの光活性化過程と光誘起屈折率変化、2003 年春季応用物理学関係連合講演会 (招待講演)、(2003 年 3 月 27-30 日、横浜)
  - [26] Photochemical Process of Divalent Germanium Responsible for Photorefractive Index Change in  $GeO_2$ - $SiO_2$  Glasses Takahashi M, Sakoh A, Nishii J and Yoko T, X International Conference on the Physics of Non-Crystalline Solids, Italy, 13-17 July
  - [27] Organic-Inorganic Hybrid Low-Melting Glasses Consisting of Siloxane Bonds, Masai H, Takahashi M, Tokuda Y, Shimada R and Yoko T, X International Conference on the Physics of Non-Crystalline Solids, Italy, 13-17 July
  - [28] Local Structure of Lead Silicate Glasses, Mizuno M, Takahashi M, Takaishi T, Tokuda Y, Yoko T, The 5th International Meeting of Pacific Rim Ceramic Societies Incorporating the 16th Fall Meeting of the Ceramic Society of Japan, 29 September - 2 October
  - [29] Photochemical Reactions Responsible for Photorefractive Index Change in Germanosilicate Glasses, Takahashi M, Sakoh A, Yoko T et al, Glass & Optical Materials Division Meeting, USA, 12-15 October
  - [30] Thermal and Viscoelastic Properties of Organically Modified Hybrid Low-Melting Glasses Consisting of Siloxane Framework Prepared by Sol-Gel Melting Method, Yoko T, Masai H, Menaa B et al, Glass & Optical Materials Division Meeting, USA, 12-15 October
  - [31] Na ENVIRONMENT IN SODIUM SILICATE GLASSES BY  $^{23}Na$  MQMAS NMR SPECTROSCOPY AND ab INITIO MO CALCULATION



- Tokuda Y., Takahashi M. and Yoko T, XX International Congress on Glass, Japan, 16Sep-1Oct
- [32] PHOTOCHEMICAL REACTIONS RESPONSIBLE FOR PHOTOREFRACTIVE INDEX CHANGE IN GERMANOSILICATE GLASSES  
Takahashi M., Tokuda Y, and YOKO T., XX International Congress on Glass, Japan, 16Sep-1Oct
- [33] ORGANIC-INORGANIC HYBRID LOW-MELTING GLASSES FOR PHOTONICS APPLICATIONS  
Takahashi M., Tokuda Y, and Yoko T., XX International Congress on Glass, Japan, 16Sep-1Oct
- [34] RELATIONSHIP BETWEEN VISCOELASTIC PROPERTIES AND STRUCTURE OF ORGANIC-INORGANIC HYBRID GLASS AND SUPERCOOLED LIQUID CONSISTING OF  $R_4\text{-mSiO}_m/2$  UNITS  
Kakiuchida H., Takahashi M., Masai H, Tokuda Y, and Yoko T., XX International Congress on Glass, Japan, 16Sep-1Oct
- [35] PREPARATION AND PROPERTIES OF ORGANIC-INORGANIC HYBRID LOW-MELTING GLASS FILMS  
Bouزيد M, Takahashi M., Masai H, Tokuda Y, and Yoko T., XX International Congress on Glass, Japan, 16Sep-1Oct
- [36] REACTION OF PHOSPHORIC ACID AND CHLOROSILANE AS AN ACID-BASE PAIR FOR THE FORMATION OF ORGANIC-INORGANIC HYBRID LOW-MELTING GLASSES  
Mizuno M., Takahashi M., Tokuda Y, and Yoko T., XX International Congress on Glass, Japan, 16Sep-1Oct
- [37] EFFECT OF THE ORGANIC GROUPS ON THE FORMATION OF SILOXANE NETWORK THROUGH SOL-GEL MELTING METHOD  
Masai H., Takahashi M., Tokuda Y, and Yoko T., XX International Congress on Glass, Japan, 16Sep-1Oct
- [38] PREPARATION OF ORGANIC-INORGANIC HYBRID POLYSILOXANE LOW-MELTING GLASSES WITH HIGH TRANSPARENCY IN THE UV REGION  
Kuniyoshi M., Takahashi M., Tokuda Y and Yoko T, The American Ceramics Society Glass and Optical Materials Division Meeting incorporating the XIV International Symposium on Non-oxide glasses and Novel Optical Glasses, Cape Canaveral, USA, 7-12 November.
- [39] LOW-POWER DENSITY LASER FABRICATION OF MICROSTRUCTURES IN LOW-MELTING GLASS DOPED WITH RARE EARTH IONS AS AN IONIC HEATER  
Takahashi M, Saito M, Kakiuchida H, Tokuda Y and Yoko T, International conference on photoexcited and photoactivated processes, Lecce, Italy, 4-10 September
- [40] LOW-POWER DENSITY LASER FABRICATION OF MICROSTRUCTURES IN LOW-MELTING GLASS DOPED WITH RARE EARTH IONS AS AN IONIC HEATER  
Takahashi M, Saito M, Tokuda Y and Yoko T, The American Ceramics Society Glass and Optical Materials Division Meeting incorporating the XIV International Symposium on Non-oxide glasses and Novel Optical Glasses, Cape Canaveral, USA, 7-12 November.
- [41] LOW-MELTING HYBRID SILOXANE GLASSES CONTAINING VERY SMALL AMOUNTS OF SILANOL AND ALKOXY GROUPS

Masai H., Takahashi M., Tokuda Y and Yoko T, The American Ceramics Society Glass and Optical Materials Division Meeting incorporating the XIV International Symposium on Non-oxide glasses and Novel Optical Glasses, Cape Canaveral, USA, 7-12 November.

- [42] PREPARATION OF ORGANIC-INORGANIC HYBRID POLYSILOXANE LOW-MELTING GLASSES WITH HIGH TRANSPARENCY IN THE UV REGION  
Kuniyoshi M., Takahashi M., Tokuda Y and Yoko T, The American Ceramics Society Glass and Optical Materials Division Meeting incorporating the XIV International Symposium on Non-oxide glasses and Novel Optical Glasses, Cape Canaveral, USA, 7-12 November.
- [43] " $R_xSiO_{(4-x)/2}$ 系有機-無機ハイブリッドガラスの粘弾特性と構造", 垣内田洋, 高橋雅英, 正井博和, 徳田陽明, 横尾俊信, 第 51 回応用物理学関係連合講演会, p.985, 東京都, 八王子市, 2004 年 3 月 28 日
- [44] "シロキサン系有機-無機ハイブリッドガラスの軟化挙動", 垣内田洋, 高橋雅英, 徳田陽明, 横尾俊信, 第 65 回応用物理学学会学術講演会, p.791, 宮城県, 仙台市, 2004 年 9 月 1 日
- [45] "シロキサン系有機-無機ハイブリッドガラスの軟化挙動と構造", 垣内田洋, 高橋雅英, 徳田陽明, 横尾俊信, レオロジー討論会, pp.154-155, 青森県, 弘前市, 2004 年 9 月 22 日
- [46] "有機修飾ポリメタロキサンガラスの構造と軟化挙動", 垣内田洋, 高橋雅英, 徳田陽明, 正井博和, 水野めぐみ, 国吉稔, 横尾俊信, ガラス討論会, pp.22-23, 茨城県, つくば市, 2004 年 11 月 25 日
- [47] FORMATION OF ORGANIC-INORGANIC HYBRID LOW-MELTING GLASSES VIA ACID-BASE REACTION OF PHOSPHORIC ACID AND CHLOROSILANE, Mizuno M., Takahashi M., Tokuda Y. and Yoko T., 京都大学 COE 「元素化学」国際シンポジウム, Uji, Kyoto, 9-10 January.
- [48] “無水酸塩基反応を用いた低融点有機-無機ハイブリッドガラスの構造と耐水性”、水野めぐみ、高橋雅英、徳田陽明、横尾俊信、日本セラミックス協会ガラス部会第 36 回ガラス部会夏季若手セミナー、富山、7 月 26 日～28 日
- [49] 無水酸塩基反応を用いた低温熔融性有機 - 無機ハイブリッドガラスの創製と耐水性の制御”、水野めぐみ、高橋雅英、徳田陽明、横尾俊信、第 45 回ガラスおよびフォトンクス材料討論会（発表番号 F3）、つくば、茨城、11 月 25 日（木）～26 日（金）
- [50] Synthesis of Low-melting Polyphenylsiloxane Glasses Effect of Treatment of Precursor Gels with an  $Et_2O$ - $NaOH(aq.)$  treatment, Masai H., Takahashi M., Tokuda Y., and Yoko T. 第 9 回ケイ素化学協会シンポジウム 東京 28-29 October. (P-42)
- [51]  $Et_2O$ - $NaOH(aq.)$  2 相溶液処理によるフェニルポリシロキサン低融点ガラスの作製、Masai H., Takahashi M., Tokuda Y., and Yoko T. ガラスおよびフォトンクス材料討論会 つくば 25-26 November. (D-1)

## 出版物

- [1] 高橋雅英、横尾俊信、「低温熔融性を示す有機—無機ハイブリッドガラス材料」 ナノハイブリッド材料の最新技術、CMC 出版、2005 年
- [2] 横尾俊信、高橋雅英、徳田陽明、正井博和、新居田治樹、「ゾルーゲル法による有機—無機ハイブリッド低融点ガラスの作製およびその構造・物性」、21 世紀の有機ケイ素化学-機能性物質科学の宝庫-、CMC 出版、2005 年
- [3] 横尾俊信、高橋雅英、徳田陽明、新居田治樹、「無水酸塩基反応法による有機—無機ハイブリッド低融点ガラスの合成と物性」、21 世紀の有機ケイ素化学-機能性物質科学の宝庫-、CMC 出版、2005 年

## 研究成果

光通信や光情報処理の実現のためには、大きな光機能性（主に非線形光学特性）を有する材料の開発が不可欠である。しかし、光機能性の大きな有機系材料は化学的耐久性に問題がある。無機系結晶材料は非線形性は十分大きいにもかかわらず成型性が低く成形加工コストが大きくなる欠点がある。これらの材料系に対し、無機系ガラス材料は加工性・化学的耐久性ともに良好であるが、光機能性が小さいという問題がある。そこで、高い性能指数(FOM)を満たした材料を実現するために無機系ガラス材料に光機能を有する有機分子を含有し、大きな光機能性と加工性・化学的安定性を具備する材料の実現が期待されている。有機分子を無機系ガラスに溶解するためには、ガラス転移点が有機分子の分解温度より低い、いわゆる低融点ガラスを用いる必要がある。しかし、従来報告されている低融点ガラス ( $\text{PbF}_2\text{-PbO-ZnF}_2\text{-P}_2\text{O}_5$  系) は、鉛を主成分とするために環境問題上好ましくない。本研究では高機能光デバイス用材料への応用を目指し、光誘起屈折率変化(フォトリフレクティブ効果)の大きなガラス材料、および有機分子を含有可能な低い軟化温度を有しつつ環境負荷が小さいガラス材料の開発を目的とする。

現状では、有機分子含有ガラスではガラス材料は単なる有機分子のホルダーであり、積極的に光機能性の発現には寄与していない。ホストガラスの光機能性と有機分子のそれを同時に有効に利用することができれば、光機能性の飛躍的な増大が期待できる。今後、ホストガラスに大きなフォトリフレクティブ効果が誘起できれば、周期構造と非線形性を最適に設定することにより、性能指数の大幅な増大が期待できる。すなわち、利用波長、有機分子の非線形光学特性に最適化したホストガラスを設計できることになり、「波長可変ファイバグレーティング」や「位相整合非線形ファイバレーザ」等様々な応用が期待できる。

## 成果報告目次

- 研究成果報告 1
11

Sakoh, A., Takahashi, M., Yoko, T., Nishii, J., Nishiyama H., and Miyamoto, I.,  
 "Photochemical process of divalent germanium responsible for photorefractive index  
 change in  $\text{GeO}_2\text{-SiO}_2$  glasses", *Optics Express.*, 11(21), 2679-88 (2003)
- 研究成果報告 2
21

高橋雅英、新居田治樹、横尾俊信、「無水酸-塩基反応を用いた有機無機ハイブリ  
 ッドガラスの作製」ニューガラス, 2002 年, 8 ページ.
- 研究成果報告 3
28

Niida, H, Takahashi, M, Uchino, T, Yoko, T, "Preparation of organic-inorganic hybrid low  
 melting amorphous materials through nonaqueous acid base reaction", *Phys. Chem.  
 Glasses*, **43C**, 416-20 (2001).
- 研究成果報告 4
33

Niida, H, Takahashi, M, Uchino, T, Yoko, T, "Preparation and structure of  
 organic-inorganic hybrid precursors for new type low-melting glasses", *J. Non-Cryst.  
 Solids*, **306**, 292-299 (2002).
- 研究成果報告 5
41

Niida, H, Tokuda, Y., Takahashi, M, Uchino, T, Yoko, T, "Structure of organic-inorganic  
 hybrid low-melting glasses from  $^{29}\text{Si}$  NMR and ab initio molecular orbital calculations", *J.  
 Non-Cryst. Solids*, **311**, 145-153 (2002).
- 研究成果報告 6
50

Niida, H, Takahashi, M, Uchino, T, Yoko, T, "Spontaneous reduction of europium ions  
 below  $250^\circ\text{C}$  in organic-inorganic hybrid low-melting phosphite glasses", *J. Mater. Res.  
 (Communications)*, **18**, 1-3 (2002).
- 研究成果報告 7
53

Niida, H, Takahashi, M, Uchino, T, Yoko, T, "Preparation and structure of  
 organic-inorganic hybrid low-melting phosphite glasses from phosphonic acid  $\text{H}_3\text{PO}_3$ ", *J.  
 Mater. Res.*, 1081-1086 (2003)
- 研究成果報告 8
59

Takahashi, M, Niida, H, Tokuda, Y, Yoko, T, " Organic-inorganic hybrid phosphite  
 low-melting glasses for photonics application", *J. Non-Cryst. Solids*, **326&327**, 524-528  
 (2003).
- 研究成果報告 9
64

Niida, H, Takahashi, M, Uchino, T, Yoko, T, "Preparation of organic-inorganic hybrid  
 precursors  $\text{O=P(OSiMe}_3)_x(\text{OH})_{3-x}$  for low-melting glasses", *J. Ceram. Soc. Jpn.*, **111**(3),  
 171-175 (2003).
- 研究成果報告 9
59

Hirokazu Masai, Masahide Takahashi, Yomei Tokuda, and Toshinobu Yoko,  
 "Enhancement of polymerization reaction by diethyl ether- aqueous NaOH immiscible two  
 phase liquid treatment of phenyl-modified polysiloxane glass", *J. Ceram. Soc. Jpn*, 113,  
 259-262 (2005)